

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003084651 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.03**

(51) Int. Cl.

G03H 1/02

C08F 2/44

G03F 7/004

(21) Application number: **2001273001**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**

(22) Date of filing: **10.09.01**

(72) Inventor: **KOJIMA TAKASHI**

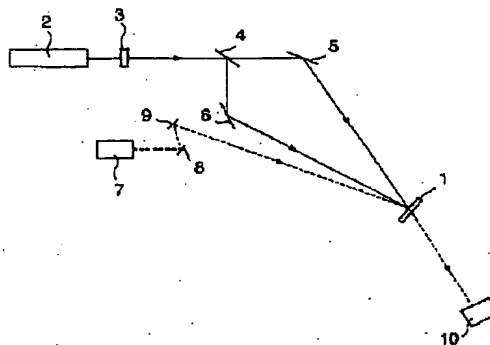
(54) **COMPOSITION FOR VOLUME HOLOGRAM
RECORDING AND VOLUME HOLOGRAM
RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a volume hologram recording medium which has the various functions possessed by an inorganic particulate and the workability and ease of molding possessed by a macromolecule in combination.

SOLUTION: The composition for volume hologram recording which is a composition for volume hologram recording to record the interference fringes generated by interference of coherent light by differences in refractive index, contains (a) a compound (functional compound) having ≈ 1 polymerizable functional groups, (b) a photopolymerization initiator and (c) the inorganic particulates, and the volume hologram recording medium using the same are provided.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-84651

(P2003-84651A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 2 K 0 0 8
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004	5 2 1 4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-273001(P2001-273001)

(22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 小嶋 隆

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学 株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB14 AD01 BC13 BC42

BH05 CA00 CC20

2K008 AA04 AA15 AA16 DD13 DD22

FF17 HH03 HH18 HH28

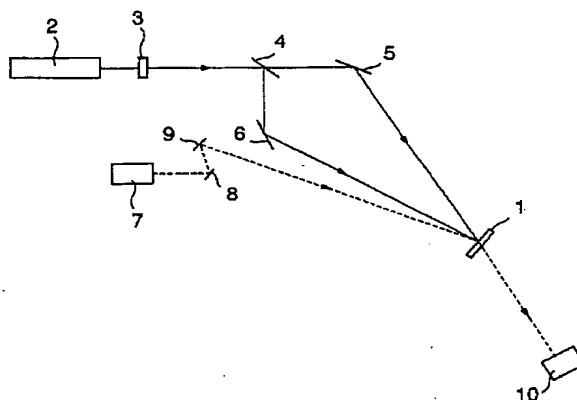
4J011 PA07 PB06 PB40 PC02

(54) 【発明の名称】 体積ホログラム記録用組成物及び体積ホログラム記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 無機微粒子が有する様々な機能と高分子が有する加工性、及び成形性の容易さを兼ね備えた体積ホログラム記録媒体を提供する。

【解決手段】 可干渉な光の干渉により生じる干渉縞を、屈折率の差によって記録する体積ホログラム記録用組成物であって、(a) 重合可能な官能基を1以上有する化合物(官能性化合物)、(b) 光重合開始剤、及び(c) 無機微粒子を含む体積ホログラム記録用組成物及びそれを用いた体積ホログラム記録媒体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 可干渉な光の干渉により生じる干渉縞を、屈折率の差によって記録する体積ホログラム記録用組成物であって、(a)重合可能な官能基を1以上有する化合物(官能性化合物)、(b)光重合開始剤、及び(c)無機微粒子を含むことを特徴とする体積ホログラム記録用組成物。

【請求項2】 前記無機微粒子の屈折率と、前記官能性化合物の重合状態の屈折率との差が0.01以上、1.3以下である、請求項1に記載の体積ホログラム記録用組成物。

【請求項3】 前記無機微粒子は、粒径が1nm以上、400nm以下である、請求項1又は2に記載の体積ホログラム記録用組成物。

【請求項4】 重合状態における前記無機微粒子と樹脂成分の合計体積に占める前記無機微粒子の割合が、3体積%以上、50体積%以下である請求項1乃至3のいずれかに記載の体積ホログラム記録用組成物。

【請求項5】 記録層が請求項1乃至4のいずれか1項に記載の組成物を含むことを特徴とする体積ホログラム記録媒体。

【請求項6】 記録層の両側に透明基体を有することを特徴とする請求項5に記載の体積ホログラム記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は干渉縞を記録層内部の屈折率差で記録する体積ホログラム記録媒体、及びその記録層に用いる体積ホログラム記録用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ホログラムは2つの干渉縞が作るパターンを感光材料に記録し、これに参照光と同じ方向から同じレーザ光を当ててやると、もと被写体のあった位置にそっくりの立体像が再生されて見える、というものである。このホログラム技術は、三次元画像表示装置や画像、ビット情報の大容量メモリー、及び回折光学素子の分野で期待されている。

【0003】ホログラムは干渉縞の記録形態により幾つかの種類に分類される。近年、干渉縞を記録層内部の屈折率差で記録するいわゆる体積ホログラムが、その高い回折効率や優れた波長選択性により、三次元ディスプレイや光学素子などの用途に応用されつつある。このような体積ホログラムを記録する感光材料としては、従来からハロゲン化銀や重クロム酸ゼラチンが使用されてきたが、これらは、湿式現像や煩雑な現像定着処理を必要とすることからホログラムを工業的に生産するには不適当であり、記録後も吸湿などにより像が消失するなどの問題点を有している。

【0004】上記の従来技術の問題点を克服するために、フォトポリマーを使用して単純な乾式処理だけで体

積ホログラムを作製することが米国特許第3,658,526号、米国特許第3,993,485号などで提案されている。また、フォトポリマーによるホログラムの推定形成メカニズムについても、「応用光学(APPLIED OPTICS)」[B. L. ブース(B. L. Booth)、第14巻、No. 3、第593-601頁(1975)、及びW. J. トムリンソン(W. J. Tomlinson)、E. A. チャンドロス(E. A. Chandross)等、第15巻、No. 2、第534-541頁(1976)]などで紹介されている。しかし当初のこれらの技術は、特に重要な性能である屈折率変調という点で従来の技術には及ばなかった。

【0005】その改良技術として、例えば、米国特許第4,942,102号や米国特許第4,942,112号などが提案されているが、これらは、屈折率変調能を向上させるために非反応性の可塑剤などを使用するため、形成されたホログラムの皮膜強度に問題点を有しており、屈折率変調も十分ではなかった。そこで、特開平5-107999号公報においては、記録層を形成する感光剤としてフォトポリマー系の組成物、すなわち、

(イ)カチオン重合性化合物、(ロ)ラジカル重合性化合物、(ハ)前記(ロ)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び(ニ)前記(イ)を重合させるカチオン重合開始剤系の各成分を含み、かつ前記(イ)の平均の屈折率が前記(ロ)の平均の屈折率より低い組成物が提案され、そしてこの組成物の使用によれば、回折効率、波長選択性、屈折率変調及び被膜強度等に優れたホログラムが得られるとしている。

【0006】しかし、フォトポリマー系の組成物は有機材料のみで構成されており、機械的強度、環境安定性に関し未だ不十分であり、また非線形光学特性等の新たな機能を追加することが困難であるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無機微粒子を官能性化合物中に分散することにより、回折効率の高いホログラムが永続的に形成される体積ホログラム用組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、可干渉な光の干渉により生じる干渉縞を、屈折率の差によって記録する体積ホログラム記録用組成物であって、(a)重合可能な官能基を1以上有する化合物(官能性化合物)、(b)光重合開始剤、及び(c)無機微粒子を含むことを特徴とする体積ホログラム記録用組成物に存する。

【0009】本発明の別の要旨は、該組成物を含むことを特徴とする体積ホログラム記録媒体に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の体積ホログラム記録用組成物は、少なくとも(a)重合可能な官能基を1つ以上

有する化合物、(以下、成分(a)または官能性化合物、官能性モノマーと称することがある)、(b)前記成分(a)の重合を開始させる光重合開始剤(以下、成分(b)と称することがある)、(c)無機微粒子(以下、成分(b)と称することがある)からなる。

【0011】本発明によれば、無機微粒子を官能性化合物中に分散することにより、回折効率の高いホログラムが永続的に形成される体積ホログラム用組成物を提供することができる。回折効率の高いホログラムを得るためには、干渉縞の明部に当たる領域と暗部に当たる領域の屈折率差を大きくする必要がある。

【0012】体積ホログラム記録用組成物としては従来、屈折率の異なる複数の官能性モノマーからなる組成物や液状有機物と官能性モノマーからなる組成物などが知られているが、有機物の屈折率は通常1.3~1.6程度に限られることから、有機物同士の組合せでは屈折率差を大きくするのに限界があった。これに対して誘電体、半導体、金属などからなる無機微粒子は、様々な屈折率を持ち、屈折率2以上の物質も多い。このため、有機物との組合せにおいても、屈折率差が大きく取れ、従って回折率の高いホログラムを得ることができるのである。

【0013】また、従来の有機物のみからなる体積ホログラム記録用組成物は一般に機械的強度が低く、環境安定性や非線形光学特性等も劣る傾向があった。本発明によれば、無機微粒子を含有させることで、無機微粒子が有する高い機械的強度、高い環境安定性、及び優れた非線形光学特性等の長を、フォトポリマー系の体積ホログラム用組成物に付加することもできる。

【0014】特に、無機微粒子として金属酸化物を使用した場合は、その高い紫外線遮断機能を持たせることができ、また半導体微粒子を使用した場合は、非線形光学特性を持たせることができる。すなわち本発明によれば、無機微粒子を官能性モノマー中に分散させることによって、無機微粒子が有する様々な機能と高分子が有する加工性、及び成形性の容易さを兼ね備えた体積ホログラム記録用組成物及び体積ホログラム記録媒体を提供することができる。

【0015】次に、本発明の体積ホログラム記録用組成物を用いた記録媒体のホログラム記録方法について説明する。記録原理は明らかではないが、下記のように推察される。まず、媒体に2本のレーザー光を同時に照射すると媒体上に明部と暗部が縞状に並ぶ干渉縞が形成される。すると媒体の明部では(a)の官能性モノマー(官能性化合物)が重合を開始し、明部の官能性モノマー濃度が低下する。それに従い、暗部と明部に官能性モノマーの濃度勾配が生じ、暗部から明部に官能性モノマーが移動、供給され更に重合が進む。

【0016】入れ替わりに明部から無機微粒子は暗部に移動する。そして明部と暗部で無機微粒子の分布に偏り

が発生する。更にある程度の時間が経つと、最終的には、暗部でも官能性モノマーの重合が進み、媒体の記録層全体が重合体となる。このようにして、官能性モノマーの重合体の中に暗部に対応して無機微粒子の縞状分布ができる。無機微粒子の屈折率は官能性モノマーの重合状態の屈折率と異なるので、記録層に屈折率分布ができ、ホログラムが記録される。再生時には、該干渉縞が形成された領域に再生光を照射すると、回折が起こり、ホログラム像が再生されるのである。

10 【0017】以下、本発明の体積ホログラム記録用組成物の構成について詳細に説明する。成分(a)は例えば、エチレン性不飽和化合物を含有する。このエチレン性不飽和化合物は成分(b)の光重合開始剤の作用により付加重合し、場合によって架橋、硬化するようなラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1つ有する化合物である。なお、本発明における感応性化合物の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であって、従って、狭義の単量体(モノマー)以外に二重体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

20 【0018】エチレン性不飽和結合を有する官能性モノマーとしては例えば不飽和カルボン酸、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル;芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル;不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

30 【0019】前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定はされないが、具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、グリセロールアクリレート等のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロトネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマイレン酸エステル等がある。

40 【0020】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエ

ステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物では無いが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸およびエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸およびジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸およびペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオールおよびグリセリンの縮合物等がある。

【0021】以上のエステル系（メタ）アクリレート以外に、いわゆるウレタン系（メタ）アクリレートやエポキシ系（メタ）アクリレート等がある。前者は多価イソシアネートとヒドロキシアクリルエステル類との付加反応により、後者は多価エポキシ化合物とヒドロキシアクリルエステル類との付加反応により調製することができる。

【0022】その他本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物の例としてはエチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物などが有用である。本発明においては、エチレン性不飽和化合物の中でもアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの単量体が特に好ましい。

【0023】それぞれの官能性モノマーは単独で用いても良いし、必要に応じ混合して用いてもかまわない。成分（b）は成分（a）の官能性モノマーの重合を開始させる重合開始剤で、カチオン系の重合開始剤等もあるが、殊に光ラジカル重合開始剤であるのが望ましい。光ラジカル重合開始剤は、ホログラム作製のための第一露光用の光によって、活性ラジカルを生成する。

【0024】ラジカル重合開始剤としては、成分（a）の重合開始剤として機能すれば物質は特に限定されないが、例えば、アゾ系化合物、アジド系化合物、有機過酸化物、オニウム塩類、ビスイミダゾール誘導体、チタノセン化合物、ヨードニウム塩類、有機チオール化合物、ハロゲン化炭化水素誘導体等が用いられる。これらのうち、チタノセン化合物が好ましい。

【0025】該チタノセン化合物は、特に限定はされないが、具体的には、ジシクロペンタジエンル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-

1-イル、ジメチルシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエンル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)-フェニ-1-イル等を挙げることができる。

【0026】本発明の光ラジカル重合開始剤は、単独で用いても良いが、光を吸収する成分である増感剤と組み合わせて用いてもよい。好ましい増感剤の具体例としては、例えば、2, 6-ジエチル-1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルピロメテン-BF₃錯体、1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルピロメテン-BF₃錯体の様なピロメテン錯体；エオシン、エチルエオシン、エリスロシン、フルオレセイン、ローズベンガルの様なキサンテン系色素；1-(1-メチルナフト[1, 2-d]チアゾール-2(1H)-イリデン-4-(2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-3-ブテン-2-オン、1-(3-メチルベンゾチアゾール-2(3H)-イリデン-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-ブテン-2-オンの様なケトチアゾリン系化合物；2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ナフト[1, 2-d]チアゾール、2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1, 3-ブタジエンル)-ナフト[1, 2-d]チアゾールの様なスチリルまたはフェニルブタジエンル複素環化合物；2, 4-ジフェニル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-((2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-1-エテン-2-イル)-1, 3, 5-トリアジンの様なナンスリル-((2, 3, 6, 7)テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)-1-エテン-2-イル)ケトン、2, 5-ビス(p-ジメチルアミノシンナミリデン)シクロペンタノンの様なアミノフェニル不飽和ケトン化合物；5, 10, 15, 20テトラフェニルボルフィリン、ヘマトポリフィリンの様なポリフィリン類等を挙げることができる。以上、好適な増感剤を例示したが、これらの内、特にピロメテン錯体が好ましい。

【0027】前記のように、増感剤は可視レーザ光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、最終的なホログラムに無色透明性が要求される場合（例えば、自動車等のヘッドアップディスプレイとして使用する場合）の増感剤としては、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特開平3-5569号に記載されているようなシアニン系色素の使用が好ましい。

【0028】また、光ラジカル発生剤としてチタノセン化合物を用いた場合には、増感剤としてはピロメテン化合物を用いることが好ましい。成分（c）の無機微粒子は成分（a）の官能性モノマーの重合状態との屈折率差

10

20

30

40

50

が0.01以上あるのが好ましい。これは、官能性モノマーがホログラム露光により重合する際、最終的な屈折率変調を大きくするため、無機微粒子と官能性モノマー重合状態との屈折率差は大きい方が望ましいためである。より好ましくは0.03以上である。

【0029】ただし、該屈折率差は1.3以下であるのが好ましい。光散乱を考慮すると、屈折率差が大きいほど粒径を小さくする必要があるためである。より好ましくは1.1以下である。本発明において「官能性モノマーの重合状態」とは、官能性モノマーがほぼ完全に重合しきった状態を言う。

【0030】成分(c)の無機微粒子の粒径は400nm以下とする。あまり大きいと光散乱を起こしやすくなるためである。より好ましくは200nm以下とする。粒径は小さいほど好ましいが、小さいほど製造が困難であるため実際上、1nm以上に限られる。また、体積ホログラム組成物中の屈折率は構成成分の体積比によって決定されるため、樹脂成分の体積に対する無機微粒子の体積比が大きいほど達成可能な屈折率差が大きくなる。従って、重合状態における前記無機微粒子と樹脂成分の合計体積に占める前記無機微粒子の割合が、3体積%以上が好ましく、より好ましくは5体積%以上である。

【0031】ただし、組成物中に分散できる無機微粒子の量には限界があり、あまり多いと分散しにくくなるので、50体積%以下が好ましく、より好ましくは40体積%以下である。ここで、樹脂成分とは例えば(a)の官能性モノマーであるが、体積ホログラム組成物がバインダ樹脂を含む場合は、(a)の官能性モノマーとバインダ樹脂を指す。

【0032】成分(c)としては本発明の目的を達することができる無機微粒子であれば特に限定されないが、例えば、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化銅、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化ホルミウム、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化エルビウム、酸化ガドリニウム、酸化インジウム、酸化ニッケル、酸化ストロンチウム、酸化イッテルビウム等の金属酸化物；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ニオブ等の窒化物；炭化ケイ素、炭化チタン、炭化モリブデン、炭化タングステン等の炭化物などの誘電体微粒子、Si、Ge等のIV族半導体、CdS、CdSe、ZnSe、CdTe、ZnS、HgS、HgSe等のIII-V族半導体微粒子、GaAs、InP、InSb等のIII-V族半導体微粒子、PbS、PbSe等のIV-VI族半導体微粒子、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、コバルト、タングステン、モリブデン、ニオブ等の金属微粒子等であり、官能性モノマーに均一に分散可能なものであれば、特に限定はされない。

【0033】均一分散させるために微粒子作製時に表面を化学修飾、または微粒子作成後に分散剤添加等の処理を行うのが好ましい。前記の微粒子は単独でも、混合体でも、複合体でも使用できる。また、酸化チタンのように光触媒反応のあるものは、その反応により樹脂が分解されるのを防止するために、必要に応じケイ素化合物等で表面をコーティングするなどの処理を施すこともある。

【0034】本発明の体積ホログラム記録媒体における記録層には、上記成分(a)～(c)の他、必要に応じて、増感剤、連鎖移動剤、可塑剤、着色剤等の添加剤を加えても良い。また、膜厚の均一性を持たせ、光照射での重合で形成された干渉膜を安定に存在させるためには結合材としてバインダ樹脂を加えても良い。

【0035】バインダ樹脂は官能性モノマーと相溶性の良いものが好ましく、その具体例としては塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、アセチルセルロースなどが挙げられる。

【0036】本発明の体積ホログラム記録用組成物を用いて体積ホログラム記録媒体を作るには成分(a)、成分(b)、成分(c)を、必要に応じ、増感剤、及びバインダ樹脂とともに混合し、このまま無溶剤で透明支持体上に塗布するか、これらの混合物に溶剤または添加剤を加えて混合してもよく、これを支持体上に塗布、乾燥して記録層を形成する。続いて、記録層上に透明支持体、あるいは酸素遮断のための保護層を設けることもできる。

【0037】その溶剤としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレートエチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶剤、ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶剤、メ

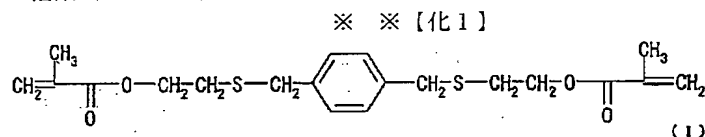
チルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドN-メチルピロリドン等の高極性溶剤、あるいはこれらの混合溶剤、さらには、これらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶剤使用の割合は、本実施形態の体積ホログラム組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0038】透明支持体としては、透明なガラス板、アクリル板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルムなどが用いられる。塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、*

(実施例1)

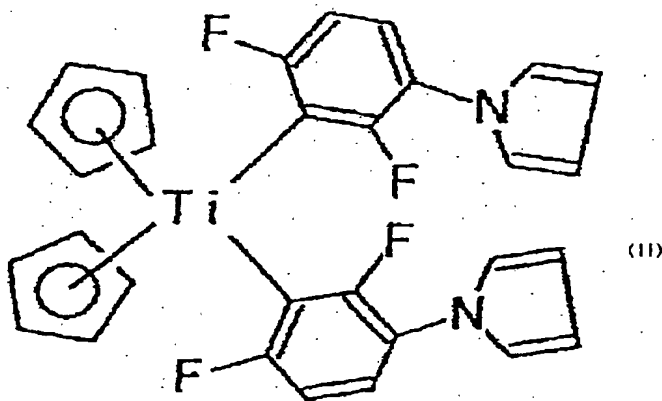
官能性モノマー（下記化合物（I））	5 g
シリカ（SiO ₂ ）微粒子	5 g
光重合開始剤（下記チタノセン化合物（II））	0.1 g
溶剤（トルエン）	45 g

【0041】



【0042】

★ ★ 【化2】



シリカ微粒子の屈折率は1.46、官能性モノマー（I）の重合状態における屈折率は1.60であり、両者の屈折率差は0.14であった。シリカ微粒子の密度は2.1g/cm³であるから、その体積は5/2.1=2.38cm³である。官能性モノマー（I）の重合状態における密度は1.25g/cm³であるから、その体積は5/1.25=4cm³である。従ってシリカ微粒子と官能性モノマー（I）の重合状態の体積に占めるシリカ微粒子の割合は、2.38/(2.38+4)=0.373、即ち37.3体積%であった。

【0043】以上の混合物を室温中で攪拌し、さらに超音波をかけ十分分散した。分散液中のシリカ微粒子の粒

* ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。

【0039】保護層としては、酸素による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止するための公知技術、例えば、水溶性ポリマー等の塗布を用いることもできる。体積ホログラム記録媒体は、三次元画像表示や画像、ビット情報の大容量メモリ、及び回折光学素子、その他に使用できる。

【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

径は、ドップラー散乱法によるマイクロトラックUPA粒度分布計（LEED&NORTHROP社製）で測定したところ、中位値で97.1nmであった。次いでスライドガラスの両端部にスペーサとして厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り、スライドガラス中央（スペーサに挟まれた領域）に上記混合物を滴下し、減圧オーブン中で80℃、10分間減圧乾燥し、記録層を形成した。その後、スライドガラスをかぶせ、体積ホログラム記録媒体を作製した。

【0044】本記録媒体に対し、図1に示す装置によって、二光束干渉露光を行い体積ホログラムの記録を試みた。媒体1に対し、波長514.5nmのアルゴンイオ

ンレーザ2を用いて、露光パワー密度 $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ で二光束干渉露光を行った。アルゴンイオンレーザ2から出射した光はビームエキスパンダ3を経てハーフミラー4で2本に分割され、それぞれミラー5、6を経て媒体1に照射され、両光の干渉縞が記録されホログラムが形成される。

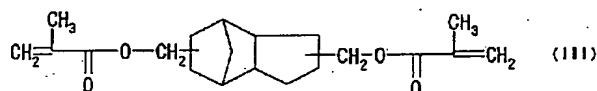
【0045】同時に、媒体1が感光しない波長 632.8 nm のヘリウムネオンレーザ7を媒体1に照射し回折*

(実施例2)

官能性モノマー（下記化合物（III））	8 g
チタニア（ TiO_2 ）微粒子	17 g
光重合開始剤（上記チタノセン化合物（I））	0.08 g
溶剤（メチルイソブチルケトンとブタノール（4：1）の混合溶剤）	75 g

【0047】

※ ※ 【化3】



チタニア微粒子の屈折率は2.55、官能性モノマー（III）の重合状態における屈折率は1.53であり、両者の屈折率差は1.02であった。チタニア微粒子の密度は $3.95\text{ g}/\text{cm}^3$ であるから、その体積は $17/3.95=4.30\text{ cm}^3$ である。官能性モノマー（III）の重合状態における密度は $1.16\text{ g}/\text{cm}^3$ であるから、その体積は $8/1.16=6.90\text{ cm}^3$ である。従ってチタニア微粒子と官能性モノマー（III）の重合状態の体積に占めるチタニア微粒子の割合は、 $4.30/(4.30+6.90)=0.384$ 、即ち38.4体積%であった。

【0048】上記混合物を室温中で攪拌し、さらに超音波をかけ十分分散した。分散液中のチタニア微粒子の粒径は、ドブラー散乱法によるマイクロトラックUPA粒度分布計（LEED&NORTHROP社製）で測定し、中位値で 66.8 nm であった。次いでスライドガラスの両端部にスペーサとして厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り、スライドガラス中央（スペーサに挟まれた領域）に上記混合物を滴下し、減圧オーブン中で 40°C 、10分間減圧乾燥し、記録層を形成した。その後、スライドガラスをかぶせ、体積ホログラム記録媒体を作製した。

【0049】本記録媒体に対し、図1に示す装置によって実施例1と同様に二光束干渉露光を行い体積ホログラムの記録を試みた。同時に、媒体1が感光しない波長 632.8 nm のヘリウムネオンレーザ7を媒体1に照射し回折光を光検出器10で検出することによって、でホログラム形成過程をモニターし、回折効率を評価した。その結果、回折効率約30%のホログラムが永続的に形成されることが確認できた。

* 光を光検出器10で検出することによって、でホログラム形成過程をモニターし、回折効率を評価した。本サンプルの回折効率の時間による変化を表すグラフを図2に示す。回折効率は急激に増加し、約50秒で30%に達し、その後も高い回折効率が維持された。すなわち回折効率約30%のホログラムが永続的に形成されることが確認できた。

【0046】

【0050】（比較例）シリカ（ SiO_2 ）微粒子を含まない以外は実施例1と同様にして体積ホログラム記録媒体を作製した。本媒体に対し、図1に示す装置によって実施例1と同様に二光束干渉露光を行い体積ホログラムの記録を試みた。本サンプルの回折効率の時間による変化を表すグラフを図2に示す。回折効率は一旦向上するが時間の経過とともに下がっていき、最終的にはほとんど消えてしまう。これは官能性モノマー単一成分であるため、全体が重合すると屈折率変調が消失することに対応している。

30 【0051】

【発明の効果】本発明によれば、無機微粒子を官能性モノマー中に分散させることによって、無機微粒子が有する様々な機能と高分子が有する加工性、及び成形性の容易さを兼ね備えた体積ホログラム記録用組成物及び体積ホログラム記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

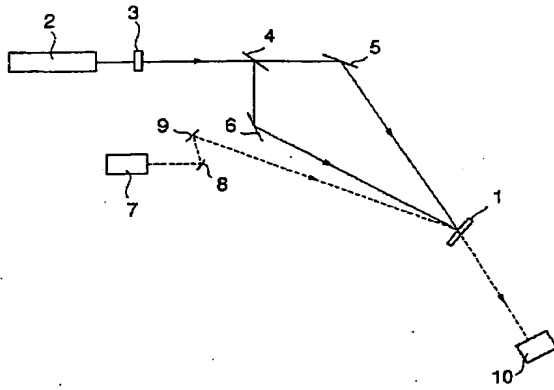
【図1】 体積ホログラム記録媒体に対する二光束干渉露光の概念図である。

【図2】 実施例1、及び比較例における体積ホログラム記録媒体の回折効率（Diffraction Efficiency）の時間による変化を表すグラフである。

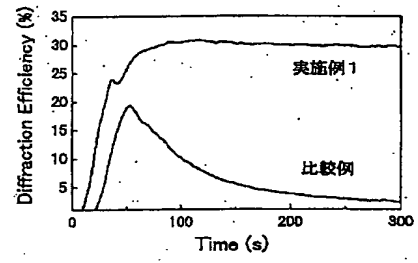
【符号の説明】

- 1 ホログラム記録媒体
- 2 Ar⁺レーザ
- 3 ビームエキスパンダ
- 4 ハーフミラー
- 5, 6, 8, 9 ミラー
- 7 He-Neレーザ
- 10 光検出器

【図1】



【図2】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the volume hologram record medium which records an interference fringe with the refractive-index difference inside a record layer, and the constituent for volume hologram record which uses for the record layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] if a hologram records the pattern which two interference fringes make on sensitive material and a reference beam and the laser beam same from the same direction are applied to this -- a basis -- a stereoscopic model [be / it / just like that of a location with a photographic subject] is reproduced, and it is visible This hologram technique is expected in the bulk memory of a three-dimensions image display device, an image, and bit information, and the field of a diffracted-light study component.

[0003] A hologram is classified into some classes according to the record gestalt of an interference fringe. In recent years, the so-called volume hologram which records an interference fringe with the refractive-index difference inside a record layer is being applied to applications, such as a three-dimensions display and an optical element, by the high diffraction efficiency and outstanding wavelength selectivity. As a sensitive material which records such a volume hologram, although a silver halide and dichromated gelatin have been used from the former, since a wet developing and complicated development fixation processing are needed, for producing a hologram industrially, it is unsuitable, and, as for these, after record has the trouble of an image disappearing according to moisture absorption etc.

[0004] In order to **** the trouble of the above-mentioned conventional technique, producing a volume hologram only by simple dry type processing using a photopolymer is proposed by U.S. Pat. No. 3,658,526, U.S. Pat. No. 3,993,485, etc. moreover, also about the presumed formation mechanism of the hologram by the photopolymer An "applied optics (APPLIED OPTICS)" [B.L. booth (B. L.Booth), The 14th volume, No.3, the 593 - 601st page (1975) and W.J. Tomlinson (W. J.Tomlinson), E.A. Chillian dross (E. A.Chandross), etc. are introduced by the 15th volume, No.2, 534 - 541st page (1976)], etc. However, these techniques of the beginning were less than the Prior art in respect of the refractive-index modulation which is the especially important engine performance.

[0005] In order to use the plasticizer of non-reactivity etc. as the amelioration technique in order that these may raise refractive-index modulation ability although U.S. Pat. No. 4,942,102, U.S. Pat. No. 4,942,112, etc. are proposed, it had the trouble in the film strength of the formed hologram, and a refractive-index modulation was not enough, either. Then, it sets to JP,5-107999,A. as the sensitization agent which forms a record layer -- the constituent of a photopolymer system -- that is (**) -- a cationic polymerization nature compound and (**) -- a radical polymerization nature compound and the optical radical polymerization initiator system to which the polymerization of said (Ha) (b) is carried out -- And a constituent with the refractive index of an average of said (b) lower than the refractive index of an average of said (b) is proposed, including each component of the cationic initiator system to which the polymerization of (d) aforementioned (b) is carried out, and according to the activity of this constituent

It is supposed that the hologram excellent in diffraction efficiency, wavelength selectivity, a refractive-index modulation, coat reinforcement, etc. will be obtained.

[0006] However, the constituent of a photopolymer system consists of only organic materials, and there was a problem that it was difficult to add new functions, such as a nonlinear optics property, still insufficiently about a mechanical strength and environmental stability.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention has a hologram with high diffraction efficiency in offering the constituent for volume holograms formed permanently by distributing a non-subtlety particle in a functionality compound.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention is a constituent for volume hologram record which records the interference fringe produced by interference of a coherent light according to the difference of a refractive index, and consists in the constituent for volume hologram record characterized by including the compound (functionality compound) which has the functional group in which the (a) polymerization is possible one or more, (b) photopolymerization initiator, and a (c) non-subtlety particle.

[0009] Another summary of this invention consists in the volume hologram record medium characterized by including this constituent.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The constituent for volume hologram record of this invention consists of the compound which has one or more functional groups in which the (a) polymerization is possible at least, a photopolymerization initiator (a component (b) may be called hereafter) which makes the polymerization of (component (a) or a functionality compound, and a functionality monomer may be called hereafter) and the (b) aforementioned component (a) start, and a (c) non-subtlety particle (a component (b) may be called hereafter).

[0011] According to this invention, a hologram with high diffraction efficiency can offer the constituent for volume holograms formed permanently by distributing a non-subtlety particle in a functionality compound. In order to obtain a hologram with high diffraction efficiency, it is necessary to enlarge the refractive-index difference of the field which is equivalent to the bright section of an interference fringe, and the field which hits dark space.

[0012] Although the constituent which consists of two or more functionality monomers from which a refractive index differs conventionally, the constituent which consists of the liquefied organic substance and a functionality monomer were known as a constituent for volume hologram record, since the refractive index of the organic substance was usually restricted to 1.3 to about 1.6, the limitation was in the combination of the organic substance to enlarge a refractive-index difference. On the other hand, the non-subtlety particle which consists of a dielectric, a semi-conductor, a metal, etc. has various refractive indexes, and there is also much with a refractive indexes of two or more matter. For this reason, also in combination with the organic substance, a large refractive-index difference can be taken, therefore the hologram with the high rate of the diffracted light can be obtained.

[0013] Moreover, generally, the constituent for volume hologram record which consists only of the conventional organic substance had the low mechanical strength, and had the inclination for environmental stability, a nonlinear optics property, etc. to be inferior. According to this invention, the features, such as a high mechanical strength which a non-subtlety particle has, high environmental stability, and an outstanding nonlinear optics property, can also be added to the constituent for volume holograms of a photopolymer system by making a non-subtlety particle contain.

[0014] When the high ultraviolet-rays cutoff function can be given especially when a metallic oxide is used as a non-subtlety particle, and a semi-conductor particle is used, a nonlinear optics property can be given. That is, according to this invention, the constituent for volume hologram record and volume hologram record medium which have the ease of various functions which a non-subtlety particle has, the workability which a macromolecule has, and a moldability can be offered by distributing a non-subtlety particle in a functionality monomer.

[0015] Next, the hologram record approach of the record medium using the constituent for volume hologram record of this invention is explained. Although a record principle is not clear, it guesses as follows. First, if two laser light is irradiated simultaneously at a medium, the interference fringe with which a bright section and dark space are located in a line in the shape of stripes will be formed on a medium. Then, in the bright section of a medium, the functionality monomer (functionality compound) of (a) starts a polymerization, and the functionality monomer concentration of a bright section falls. According to it, the concentration gradient of a functionality monomer arises in dark space and a bright section, a functionality monomer is moved and supplied to a bright section from dark space, and a polymerization progresses further.

[0016] A non-subtlety particle moves to substitution from a bright section at dark space. And a bias occurs in distribution of a non-subtlety particle in a bright section and dark space. Furthermore, if a certain amount of time amount passes, eventually, also in dark space, the polymerization of a functionality monomer will progress and the whole record layer of a medium will serve as a polymer. Thus, corresponding to dark space, stripes-like distribution of a non-subtlety particle can be performed into the polymer of a functionality monomer. Since the refractive index of a non-subtlety particle differs from the refractive index of the polymerization condition of a functionality monomer, refractive-index distribution is made in a record layer, and a hologram is recorded. At the time of playback, if playback light is irradiated to the field in which this interference fringe was formed, diffraction will take place and a hologram image will be reproduced.

[0017] Hereafter, the configuration of the constituent for volume hologram record of this invention is explained to a detail. A component (a) contains for example, an ethylene nature unsaturated compound. This ethylene nature unsaturated compound is a compound which has in intramolecular at least one ethylene nature unsaturated bond of radical polymerization nature which carries out addition polymerization according to an operation of the photopolymerization initiator of a component (b), and which is constructed for which a bridge and hardened by the case. In addition, the place which the sensitive compound in this invention means is a concept which faces the so-called polymeric material, therefore also includes the duplicitas, a trimer, and oligomer in addition to a monomer (monomer) in a narrow sense.

[0018] The ester obtained as a functionality monomer which has an ethylene nature unsaturated bond by the esterification reaction with multiple-valued hydroxy compounds, such as unsaturated carboxylic acid, the ester; unsaturated carboxylic acid and the multiple-valued carboxylic acid of the ester; aromatic series polyhydroxy compound of an aliphatic series polyhydroxy compound and unsaturated carboxylic acid and unsaturated carboxylic acid and the above-mentioned aliphatic series polyhydroxy compound, and an aromatic series polyhydroxy compound, is mentioned.

[0019] Although definition is not carried out, the ester of said aliphatic series polyhydroxy compound and unsaturated carboxylic acid as an example Ethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, trimethylol triacrylate, Pentaerythritol diacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, Pentaerythritol tetraacrylate, dipentaerythritol tetraacrylate, Dipentaerythritol pentaacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, Acrylic ester, such as glycerol acrylate, the methacrylic ester which replaced the acrylate of these instantiation compound with methacrylate, There is maleate ester replaced with the itaconic-acid ester similarly replaced with itaconate, the crotonic-acid ester replaced with crotonate, or maleate.

[0020] As ester of an aromatic series polyhydroxy compound and unsaturated carboxylic acid, hydroquinone diacrylate, hydroquinone dimethacrylate, resorcinol diacrylate, resorcinol dimethacrylate, a pyrogallol thoria chestnut rate, etc. are mentioned. As ester obtained by the esterification reaction with unsaturated carboxylic acid, a multiple-valued carboxylic acid, and a multiple-valued hydroxy compound, although there is nothing, if a typical example is given by the single object, there is not necessarily a condensate of the condensate of an acrylic acid, a phthalic acid and the condensate of ethylene glycol, an acrylic acid, a maleic acid and the condensate of a diethylene glycol, a methacrylic acid, a terephthalic acid, and pentaerythritol, an acrylic acid, an adipic acid, butanediol, and a glycerol etc.

[0021] In addition to the above ester system (meta) acrylate, there are so-called urethane system (meta) acrylate, epoxy system (meta) acrylate, etc. The former can be prepared by the addition reaction of multiple-valued isocyanate and hydroxy acrylic ester, and the latter can be prepared by the addition reaction of a multiple-valued epoxy compound and hydroxy acrylic ester.

[0022] In addition, as an example of the ethylene nature unsaturated compound used for this invention, vinyl group content compounds, such as allyl ester; divinyl phthalate [, such as acrylamide; diallyl phthalate,], such as ethylene bis-acrylamide, etc. are useful. Especially in this invention, the monomer of acrylic ester or methacrylic ester is desirable also in an ethylene nature unsaturated compound.

[0023] Each functionality monomer may be used independently, and even if it mixes and uses if needed, it is not cared about. Although a component (b) is the polymerization initiator which makes the polymerization of the functionality monomer of a component (a) start and there is a polymerization initiator of a cation system etc., it is desirable that it is an optical radical polymerization initiator especially. An optical radical polymerization initiator generates an activity radical by the light for the first exposure for hologram production.

[0024] As a radical polymerization initiator, if it functions as a polymerization initiator of a component (a), although especially the matter is not limited, an azo system compound, an azide system compound, organic peroxide, onium salts, a bis-imidazole derivative, a titanocene compound, iodonium salt, organic thiol compounds, a halogenated hydrocarbon derivative, etc. will be used, for example. A titanocene compound is [among these] desirable.

[0025] Although especially definition is not carried out, this titanocene compound specifically G cyclopentadienyl-Ti-G chloride, G cyclopentadienyl-Ti-screw-phenyl, G cyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, Dicyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro FENI-1-IRU, G cyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 4, 6-trifluoro FENI-1-IRU, The G cyclopentadienyl-Ti-screw -2, 6-G fluoro FENI-1-IRU, The G cyclopentadienyl-Ti-screw -2, 4-G fluoro FENI-1-IRU, G methylcyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 4, 5, 6-pentafluoro FENI-1-IRU, G methylcyclopentadienyl-Ti-screw - 2, 3, 5, 6-tetrafluoro FENI-1-IRU, The G methylcyclopentadienyl-Ti-screw -2, 6-difluoro FENI-1-IRU, the G cyclopentadienyl-Ti-screw -2, 6-difluoro - 3 -(pill-1-IRU)- FENI-1-IRU etc. can be mentioned.

[0026] The optical radical polymerization initiator of this invention may be used combining the sensitizer which is the component which absorbs light, although you may use independently. As an example of a desirable sensitizer, it is 2 and 6-diethyl, for example. - 1, 3, 5, 7, 8-pentamethylpyromethene-BF₂ complex, 1, 3, 5, 7, and 8-pentamethylpyromethene-BF₂ A PIROMETEN complex like a complex; [Eosine,] The ethyl eosin, erythrosine, a fluorescein, Xanthene dye; 1-(1-methyl [1 and 2-naphth d] thiazole-2(1H)-ylidene-4-(2, 3, 6, 7) tetrahydro-1H and 5H-benzo [ij] kino lysine-9-IRU)-3-butene-2-ON like a rose bengal, 1- (keto thiazoline system compound; like 3-methyl benzothiazole-2(3H)-ylidene-4-(p-dimethylamino phenyl)-3-butene-2-ON -- a 2-(p-dimethylaminostyryl)-[1 and 2-naphth d] thiazole --) Styryl like a 2-[4-(p-dimethylamino phenyl)-1 and 3-swine dienyl]-[1 and 2-naphth d] thiazole, or a phenyl swine dienyl heterocyclic compound; 2, 4-diphenyl -6 -(p-dimethylaminostyryl)- 1,3,5-triazine, 2, 4-diphenyl-6- () ([2, 3, 6, 7] Tetrahydro - 1H) 5H-benzo [ij] kino lysine-9-IRU-1-ethene-2-IRU - 1, 3, a Nance Lil-([2, 3, 6, 7] tetrahydro-1H and 5H-benzo [ij] kino lysine-9-IRU) (-1-ethene-2-IRU) ketone like 5-triazon, 2, an aminophenyl partial saturation ketone compound like 5-screw (p-dimethylamino thinner millimeter DIN) cyclopentanone; Pori Phi Lynne like 5, 10, 15, 20 tetra-phenyl porphyrin, and hemato poly FIRIN can be mentioned. As mentioned above, although the suitable sensitizer was illustrated, especially a PIROMETEN complex is [among these] desirable.

[0027] As mentioned above, in order that a sensitizer may absorb visible laser light, a colored compound like coloring matter is used in many cases, but as a sensitizer in case transparent and colorless nature is required of a final hologram, the activity of cyanine system coloring matter which is indicated by a Provisional-Publication-No. No. 29803 [58 to] official report, JP,1-287105,A, and JP,3-5569,A is desirable (for example, when using it as HUDs, such as an automobile).

[0028] Moreover, when a titanocene compound is used as an optical radical generating agent, it is

desirable to use a PIROMETEN compound as a sensitizer. As for the non-subtlety particle of a component (c), it is desirable that there is a 0.01 more than refractive-index difference with the polymerization condition of the functionality monomer of a component (a). In case a functionality monomer carries out the polymerization of this by hologram exposure, in order that it may enlarge a final refractive-index modulation, the refractive-index difference of a non-subtlety particle and a functionality monomer polymerization condition is because the larger one is desirable. It is 0.03 or more more preferably.

[0029] However, as for this refractive-index difference, it is desirable that it is 1.3 or less. When light scattering is taken into consideration, it is because it is necessary to make particle size small, so that a refractive-index difference is large. It is 1.1 or less more preferably. In this invention, "the polymerization condition of a functionality monomer" means the condition that the functionality monomer had carried out the polymerization nearly thoroughly.

[0030] Particle size of the non-subtlety particle of a component (c) is set to 400nm or less. When not much large, it is because it lifting-comes to be easy of light scattering. It may be 200nm or less more preferably. Although particle size is so desirable that it is small, since manufacture is difficult, it is restricted to a actual top and 1nm or more, so that it is small. Moreover, since the refractive index in a volume hologram constituent is determined by the volume ratio of a constituent, the refractive-index difference which can be attained, so that the volume ratio of a non-subtlety particle to the volume of a resinous principle is large becomes large. Therefore, more than 3 volume % of the rate of said non-subtlety particle in a polymerization condition and said non-subtlety particle occupied for the sum total volume of a resinous principle is desirable, and it is more than 5 volume % more preferably.

[0031] However, since it will be hard coming to distribute if many [there is a limitation in the amount of the non-subtlety particle which can be distributed in a constituent and / not much], below 50 volume % is desirable and it is below 40 volume % more preferably. Here, although a resinous principle is the functionality monomer of (a), when a volume hologram constituent contains binder resin, it points out the functionality monomer and binder resin of (a).

[0032] Although it will not be limited especially if it is the non-subtlety particle which can attain the object of this invention as a component (c) For example, titanium oxide, silicon oxide, a zinc oxide, an aluminum oxide, antimony oxide, Chromic oxide, cerium oxide, an oxidization yttrium, a zirconium dioxide, The tin oxide, copper oxide, an iron oxide, a magnesium oxide, manganese oxide, an oxidation holmium, The bisumuth oxide, cobalt oxide, an oxidization erbium, an oxidization gadolinium, Metallic oxides, such as indium oxide, nickel oxide, a strontium oxide, and an oxidization ytterbium; Silicon nitride, Nitrides, such as titanium nitride, zirconium nitride, and niobium nitride; Silicon carbide, Dielectric particles, such as carbide, such as titanium carbide, carbonization molybdenum, and tungsten carbide, IV group semi-conductors, such as Si and germanium, CdS, CdSe, ZnSe, CdTe, II-VI group semi-conductor particles, such as ZnS, HgS, and HgSe, GaAs, IV-VI group semi-conductor particles, such as III-V group semi-conductor particles, such as InP and InSb, PbS, and PbSe, It is metal particles, such as gold, silver, copper, nickel, aluminum, iron, cobalt, a tungsten, molybdenum, and niobium, etc., and especially definition will not be carried out if the distribution to homogeneity is possible to a functionality monomer.

[0033] In order to carry out homogeneity distribution, it is desirable to process a front face for dispersant addition etc. after chemical modification or particle creation at the time of particle production. Even if the aforementioned particle is independent, it can also use a mixture or complex. Moreover, what has a photocatalysis like titanium oxide may process coating a front face with a silicon compound etc. if needed etc., in order to prevent that resin is disassembled by the reaction.

[0034] Additives, such as a sensitizer, a chain transfer agent, a plasticizer, and a coloring agent, may be added to the record layer in the volume hologram record medium of this invention if needed besides above-mentioned component (a) - (c). Moreover, the homogeneity of thickness is given, and in order to make the interference film formed by the polymerization in an optical exposure exist in stability, binder resin may be added as a binding material.

[0035] As for binder resin, what has a good functionality monomer and compatibility is desirable, and

the copolymer of chlorinated polyethylene, polymethylmethacrylate, methyl methacrylate, and other acrylic-acid (meta) alkyl ester, the copolymer of a vinyl chloride and acrylonitrile, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, a polyvinyl formal, a polyvinyl butyral, a polyvinyl pyrrolidone, ethyl cellulose, an acetyl cellulose, etc. are mentioned as the example.

[0036] For making a volume hologram record medium using the constituent for volume hologram record of this invention, if needed, it mixes with a sensitizer and binder resin, and a component (a), a component (b), and a component (c) are applied on a transparence base material with a non-solvent as it is, or a solvent or an additive may be added to such mixture, and you may mix, and this is applied on a base material, it dries, and a record layer is formed. Then, the protective layer for a transparence base material or oxygen cutoff can also be prepared on a record layer.

[0037] Although there will be especially no limit if it has sufficient solubility to an activity component as the solvent and good paint film nature is given For example, methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, Cellosolve system solvents, such as ethylcellosolve acetate, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene glycol system solvents, such as propylene glycol monobutyl ether acetate and dipropylene glycol wood ether, Butyl acetate, amyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, a diethyl OKISA rate, Pyruvic-acid ethyl and ethyl-2-hydroxy butyrate ethyl acetoacetate, Ester solvents, such as methyl lactate, ethyl lactate, and 3-methoxy methyl propionate, A butanol, heptanol, a hexanol, diacetone alcohol, Alcohols solvents, such as furfuryl alcohol, methyl isobutyl ketone, High polar solvents, such as ketones, such as a cyclohexanone and methyl amyl ketone, dimethylformamide, and a dimethylacetamide N-methyl pyrrolidone, or these partially aromatic solvents, the thing that added aromatic hydrocarbon are further mentioned to these. The range of the rate of a solvent activity is usually about 1 to 20 times in a weight ratio to the total amount of the volume hologram constituent of this operation gestalt.

[0038] As a transparence base material, a transparent glass plate, an acrylic board, a polyethylene terephthalate film, a polyethylene film, etc. are used. As the method of application, a well-known approach, for example, revolution spreading, wire bar spreading, DIP spreading, the Ayr knife spreading, roll coating, blade spreading, curtain spreading, etc. can be used conventionally.

[0039] Spreading of the well-known technique for preventing adverse effects by oxygen, such as sensibility lowering and degradation of preservation stability, as a protective layer, for example, a water-soluble polymer etc., can also be used. A volume hologram record medium can be used for the bulk memory of three-dimensions image display, an image, and bit information and a diffracted-light study component, and others.

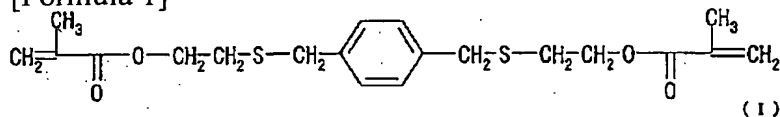
[0040]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained more concretely.

(Example 1)

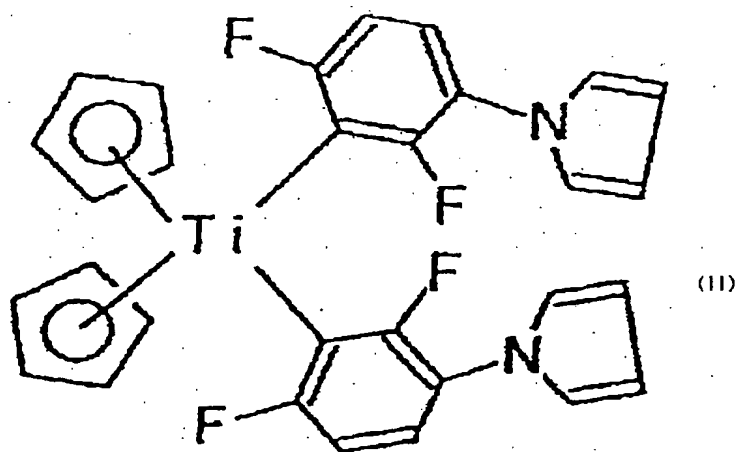
Functionality monomer (the following compound (I)) 5g Silica (SiO₂) particle 5g Photopolymerization initiator (the following titanocene compound (II)) 0.1g Solvent (toluene) 45g [0041]

[Formula 1]



[0042]

[Formula 2]



The refractive index [in / in the refractive index of a silica particle / the polymerization condition of 1.46 and a functionality monomer (I)] was 1.60, and both refractive-index difference was 0.14. Since the consistencies of a silica particle are 2.1 g/cm³, the volume is $5/2.1=2.38\text{cm}^3$. Since the consistencies in the polymerization condition of a functionality monomer (I) are 1.25 g/cm³, the volume is $5/1.25=4\text{cm}^3$. Therefore, the rate of a silica particle and the silica particle occupied for the volume of the polymerization condition of a functionality monomer (I) was $2.38/(2.38+4)=0.373$, 37.3 [i.e.,], volume %.

[0043] The above mixture was agitated in the room temperature, the supersonic wave was applied further, and it distributed enough. When the particle size of the silica particle in dispersion liquid was measured with the micro truck UPA particle-size-distribution plan (product made from LEED&NORTHROP) by the Doppler scattering-about method, it was 97.1nm in the middle value. Subsequently, the polyethylene terephthalate film with a thickness of 50 micrometers was stuck on the both ends of slide glass as a spacer, the above-mentioned mixture was dropped in the center of slide glass (field inserted into the spacer), in reduced pressure oven, reduced pressure drying was carried out for 10 minutes, and 80 degrees C of record layers were formed. Then, slide glass was put and the volume hologram record medium was produced.

[0044] To this record medium, with the equipment shown in drawing 1 , two-beam-interference exposure was performed and record of a volume hologram was tried. Two-beam-interference exposure was performed by exposure power density 5 mW/cm² to the medium 1 using Ar ion laser 2 with a wavelength of 514.5nm. The light which carried out outgoing radiation from Ar ion laser 2 is divided into two by the half mirror 4 through the beam expander 3, a medium 1 irradiates through mirrors 5 and 6, respectively, the interference fringe of both light is recorded, and a hologram is formed.

[0045] by irradiating simultaneously He Ne laser 7 which is the wavelength of 632.8nm which a medium 1 does not expose at a medium 1, and detecting the diffracted light with a photodetector 10, it came out, and acted as the monitor of like a hologram formation fault, and diffraction efficiency was evaluated. The graph showing change by the time amount of the diffraction efficiency of this sample is shown in drawing 2 . Diffraction efficiency increased rapidly, and reached to 30% in about 50 seconds, and, also after that, high diffraction efficiency was maintained. That is, it has checked that the hologram of about 30% of diffraction efficiency was formed permanently.

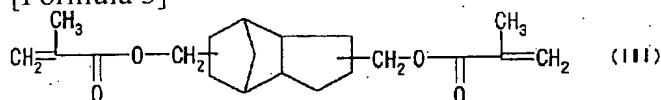
[0046]

(Example 2)

Functionality monomer (the following compound (III)) 8g Titania (TiO₂) particle 17g

Photopolymerization initiator (the above-mentioned titanocene compound (II)) 0.08g Solvent (partially aromatic solvent of methyl isobutyl ketone and a butanol (4:1)) 75g [0047]

[Formula 3]



The refractive index [in / in the refractive index of a titania particle / the polymerization condition of 2.55 and a functionality monomer (III)] was 1.53, and both refractive-index difference was 1.02. Since the consistencies of a titania particle are 3.95 g/cm³, the volume is 17/3.95=4.30cm³. Since the consistencies in the polymerization condition of a functionality monomer (III) are 1.16 g/cm³, the volume is 8/1.16=6.90cm³. Therefore, the rate of a titania particle and the titania particle occupied for the volume of the polymerization condition of a functionality monomer (III) was 4.30/(4.30+6.90) =0.384, i.e., 38.4 volume, %.

[0048] The above-mentioned mixture was agitated in the room temperature, the supersonic wave was applied further, and it distributed enough. The particle size of the titania particle in dispersion liquid was measured with the micro truck UPA particle-size-distribution plan (product made from LEED&NORTHROP) by the Doppler scattering-about method, and was 66.8nm in the middle value. Subsequently, the polyethylene terephthalate film with a thickness of 50 micrometers was stuck on the both ends of slide glass as a spacer, the above-mentioned mixture was dropped in the center of slide glass (field inserted into the spacer), in reduced pressure oven, reduced pressure drying was carried out for 10 minutes, and 40 degrees C of record layers were formed. Then, slide glass was put and the volume hologram record medium was produced.

[0049] To this record medium, with the equipment shown in drawing 1 , two-beam-interference exposure was performed like the example 1, and record of a volume hologram was tried. by irradiating simultaneously He Ne laser 7 which is the wavelength of 632.8nm which a medium 1 does not expose at a medium 1, and detecting the diffracted light with a photodetector 10, it came out, and acted as the monitor of like a hologram formation fault, and diffraction efficiency was evaluated. Consequently, it has checked that the hologram of about 30% of diffraction efficiency was formed permanently.

[0050] (Example of a comparison) The volume hologram record medium was produced like the example 1 except a silica (SiO₂) particle not being included. To this medium, with the equipment shown in drawing 1 , two-beam-interference exposure was performed like the example 1, and record of a volume hologram was tried. The graph showing change by the time amount of the diffraction efficiency of this sample is shown in drawing 2 . Although diffraction efficiency once improves, it falls with the passage of time, and it will almost disappear eventually. Since this is a functionality monomer single component, if the whole carries out a polymerization, it supports that a refractive-index modulation disappears.

[0051]

[Effect of the Invention] According to this invention, the constituent for volume hologram record and volume hologram record medium which have the ease of various functions which a non-subtlety particle has, the workability which a macromolecule has, and a moldability can be offered by distributing a non-subtlety particle in a functionality monomer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The constituent for volume hologram record characterized by including the compound (functionality compound) which is a constituent for volume hologram record which records the interference fringe produced by interference of a coherent light according to the difference of a refractive index, and has the functional group in which the (a) polymerization is possible one or more, (b) photopolymerization initiator, and a (c) non-subtlety particle.

[Claim 2] The constituent for volume hologram record according to claim 1 whose differences of the refractive index of said non-subtlety particle and the refractive index of the polymerization condition of said functionality compound are 0.01 or more and 1.3 or less.

[Claim 3] Said non-subtlety particle is a constituent for volume hologram record according to claim 1 or 2 whose particle size is 1nm or more and 400nm or less.

[Claim 4] The constituent for volume hologram record according to claim 1 to 3 whose rate of said non-subtlety particle in a polymerization condition and said non-subtlety particle occupied for the sum total volume of a resinous principle is below 50 volume % more than 3 volume %.

[Claim 5] The volume hologram record medium characterized by a record layer containing the constituent of a publication in claim 1 thru/or any 1 term of 4.

[Claim 6] The volume hologram record medium according to claim 5 characterized by having a transperance base on both sides of a record layer.

[Translation done.]

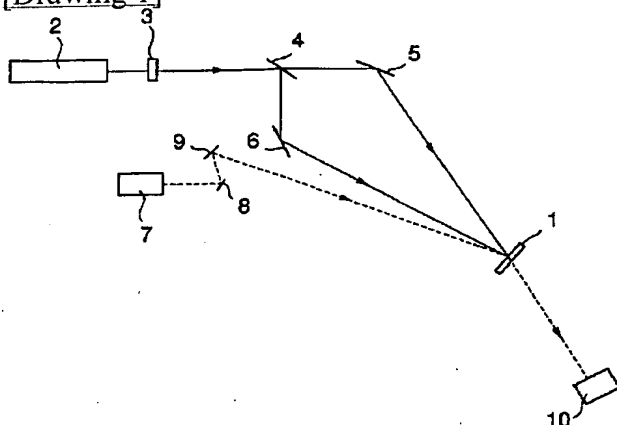
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

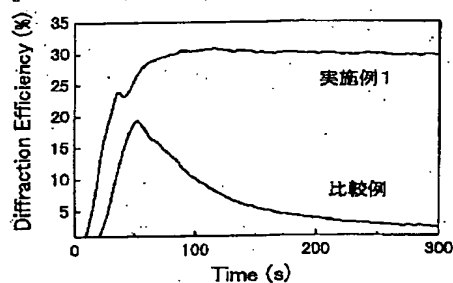
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]